

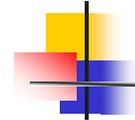
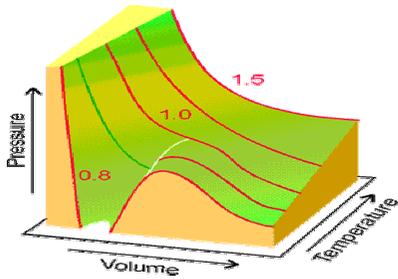


FACOLTÀ DI FARMACIA

Termodinamica
Chimica

Gas reali

C. A. Mattia 2010



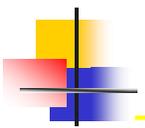
Gas reali



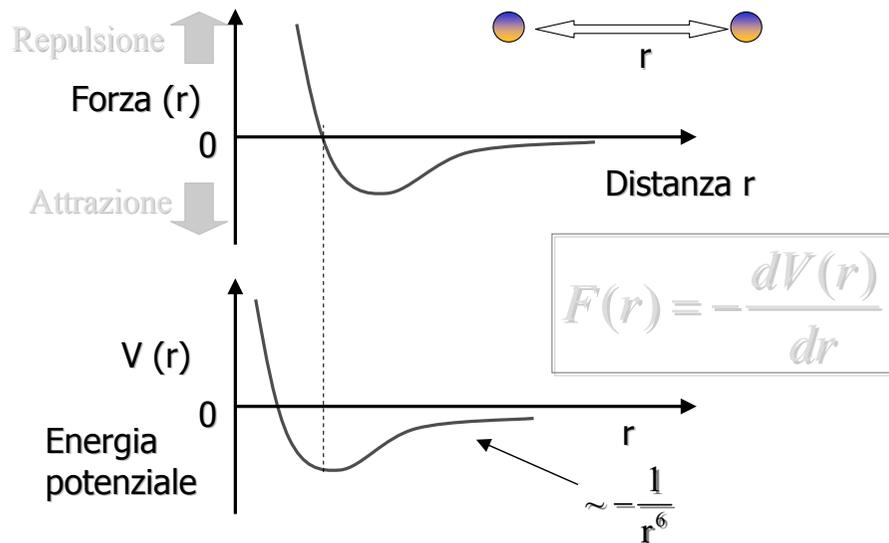
- I gas reali non sempre si comportano "idealmente", specialmente a basse temperature e alte pressioni.
- I motivi di questa deviazione dall'idealità vanno ricercati in due fatti:
 - Gli atomi e le molecole hanno un volume finito, anche allo zero assoluto;
 - Le molecole interagiscono fra loro.
- Una manifestazione di ciò è il fenomeno del cambiamento di fase.

C. A. Mattia 2010

2

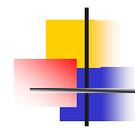


Interazione molecolare



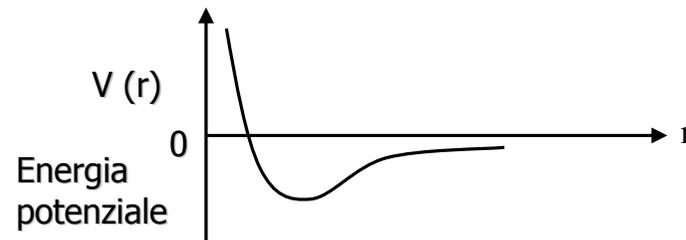
C. A. Mattia 2010

3



Interazione molecolare



- 
- Ad alte pressioni, le molecole sono abbastanza vicine da risentire dell'interazione.
 - A basse temperature, le molecole si muovono lentamente e possono risentire anche di deboli interazioni.

C. A. Mattia 2010

4

Fattore di compressione



- Possiamo definire una grandezza che misuri la deviazione di un gas dalle condizioni ideali

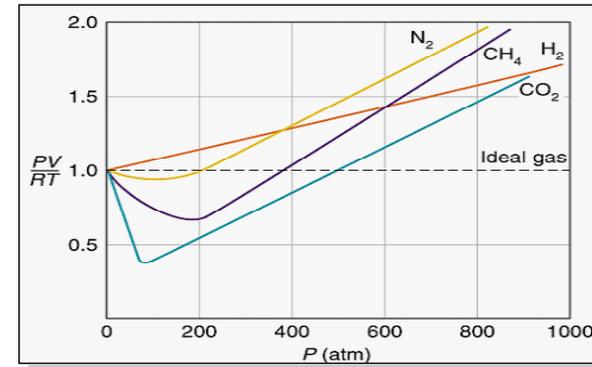
$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Fattore di compressione, o compressibilità

V_m : volume molare

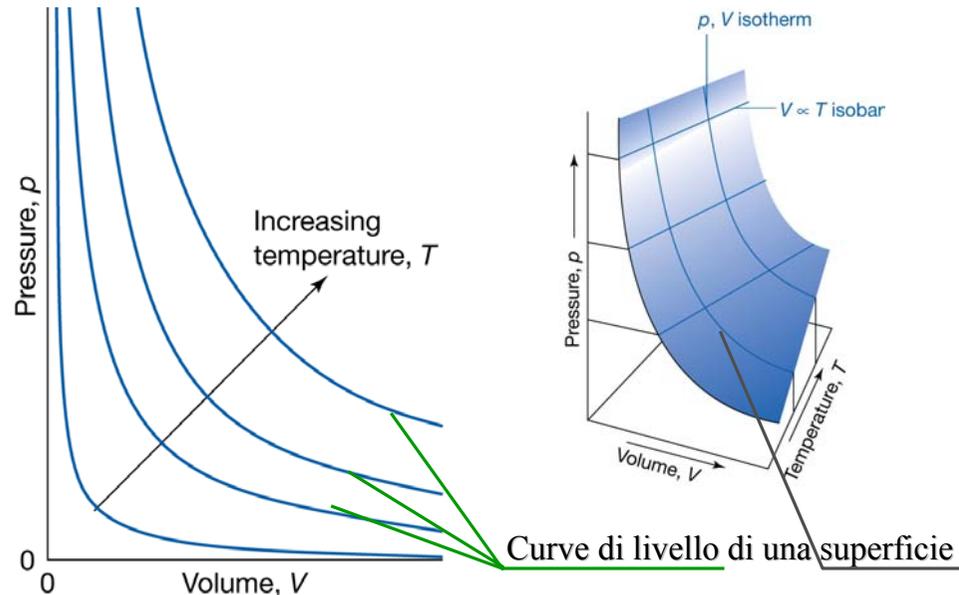
- Per un gas ideale, $Z = 1$ per ogni stato termodinamico

Compressibilità

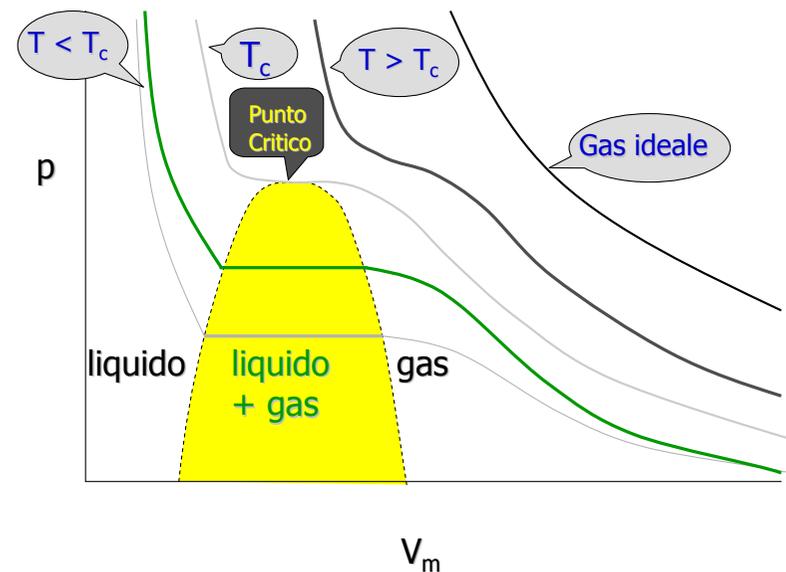


- Se $p \rightarrow 0, Z \rightarrow 1$ (gas ideale)
- A p intermedie, $Z < 1$ (non sempre. Interazioni attrattive)
- Se $p \rightarrow \infty, Z > 1$ (potenziale repulsivo. Più difficile da comprimere)

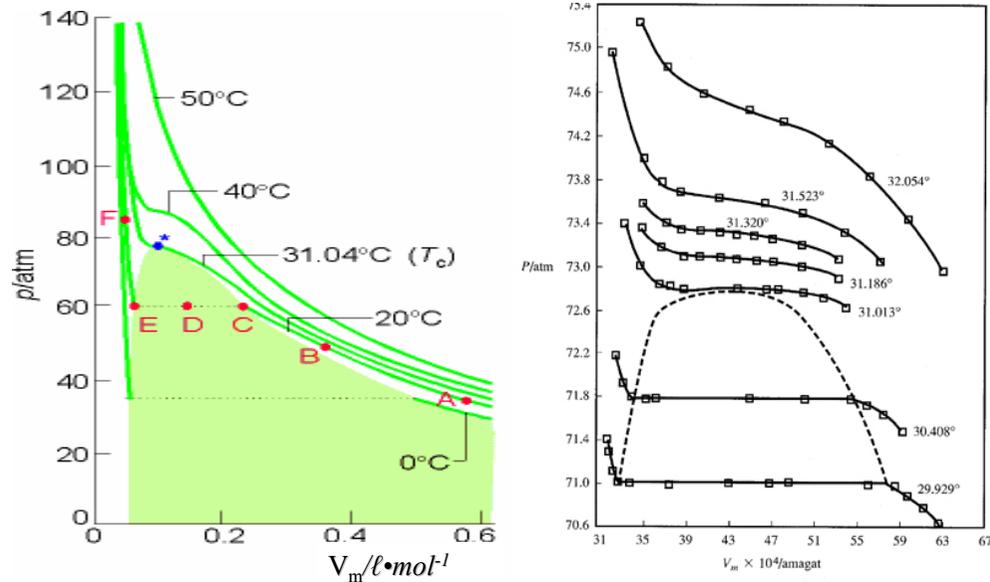
Isoterme ideali



Isoterme sperimentali

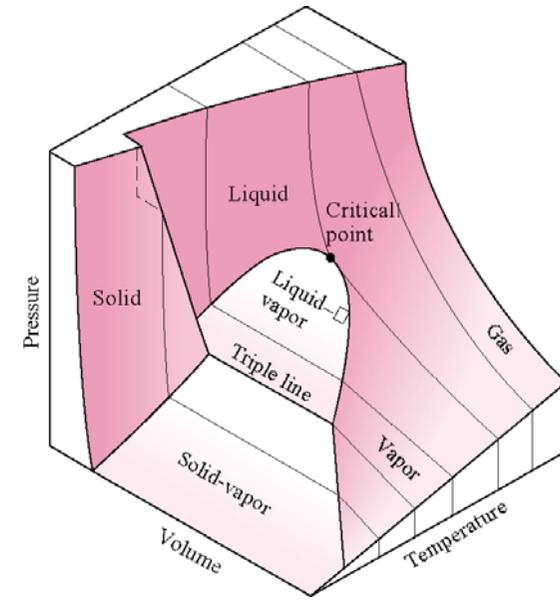


Isoterme sperimentali

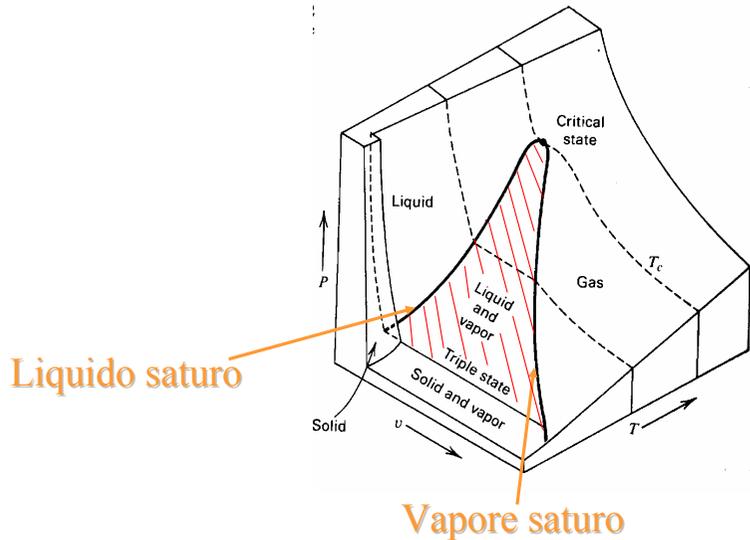


Isoterme sperimentali della CO₂

Equazione di stato sperimentale



Equilibrio liquido-vapore



Valori critici



- L'isoterma critica, per $T = T_c$ ha un ruolo speciale: per $T > T_c$ non è possibile liquefare il sistema, indipendentemente dalla pressione.
- I valori di pressione e volume, corrispondenti alla temperatura critica, vengono indicati con p_c e V_c
- T_c , p_c e V_c si chiamano **parametri critici**.

Equazione di van der Waals



- È utile avere una equazione di stato approssimata che descriva i gas reali.
- Varie equazioni, più o meno empiriche, sono state sviluppate.
- La più nota è stata ideata da van der Waals, nella sua tesi di laurea.

*J. van der Waals,
1837-1923,
Premio Nobel 1910.*

Equazione di van der Waals



- Si parte dall'equazione dei gas ideali $pV = nRT$.
- Le molecole a corta distanza si respingono, quindi il volume accessibile al gas non è V ma $(V-nb)$.
- La pressione dipende dalla frequenza di collisione con il recipiente, e dalla forza con cui avvengono gli urti. Ambedue questi fattori vengono attenuati dalla presenza di forze attrattive, proporzionali al numero di molecole, per un fattore pari a $a(n/V)^2$

Equazione di van der Waals



$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

- a, b costanti dipendenti dal gas
 - a misura delle forze attrattive
 - b volume proprio delle molecole
- a, b ricavate dai dati sperimentali (migliore accordo: p.e. metodo dei minimi quadrati).

Equazione di van der Waals

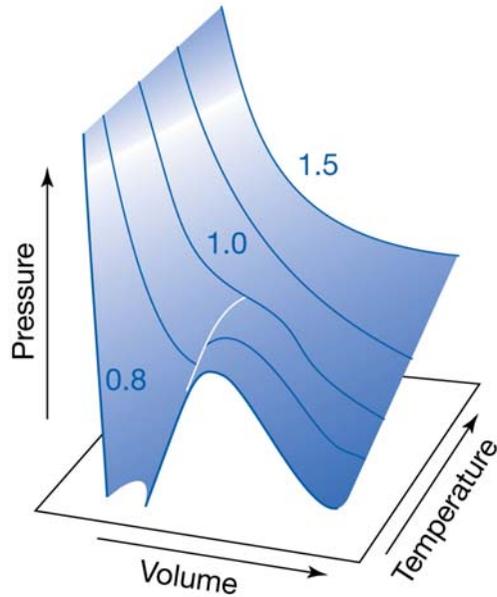


$$\left(p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$$

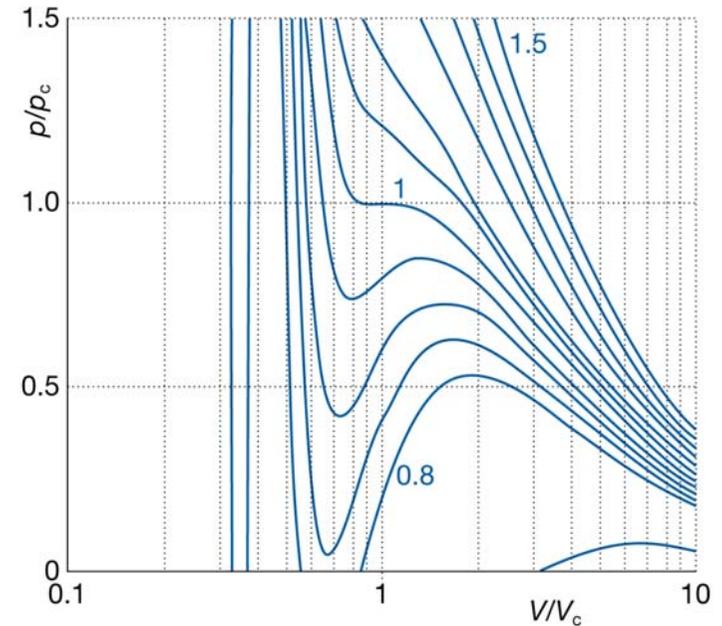
Attenzione a non dare troppo significato fisico alle costanti a e b .

Sebbene non possiamo aspettarci che questa semplice equazione descriva accuratamente tutti i gas reali, questa sintetizza alcune caratteristiche essenziali.

Isoterme di van der Waals



Isoterme di van der Waals

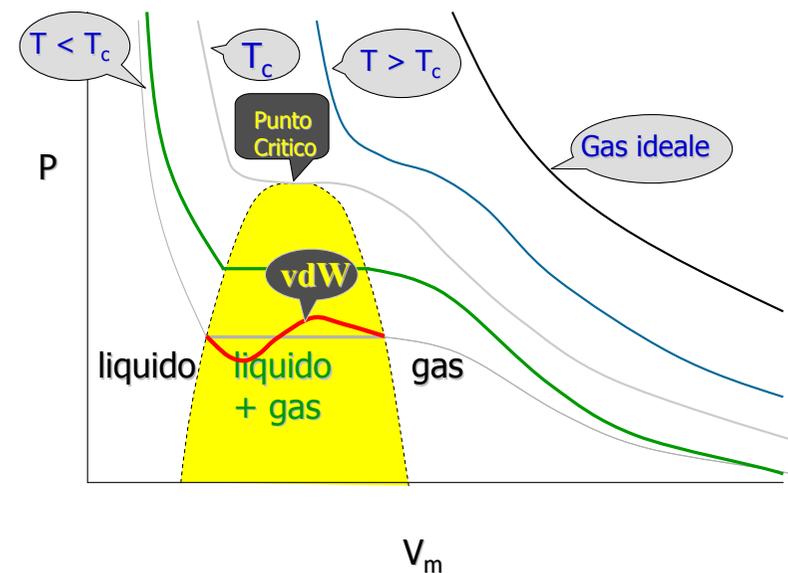


Isoterme di van der Waals



- Per temperature elevate, le isoterme sono simili a quelle per i gas ideali. L'equazione diventa $pV = nRT$.
- Per basse T , le curve sono “simili” a quelle sperimentali.
- **Compare l'isoterma critica.**
- Per $T < T_c$ l'isoterma “oscilla”, cercando di riprodurre la formazione del liquido che, sperimentalmente, si presenta con un segmento orizzontale (costruzione di Maxwell).

Isoterme di van der Waals





- Calcoliamo il valore dei parametri critici.
- Pendenza e curvatura dell'isoterma, per pressione e volume critici, sono nulle

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 & \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 & \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \end{cases}$$



- Valori dei parametri critici

$$\begin{aligned} V_c &= 3b; & p_c &= \frac{a}{27b^2} \\ T_c &= \frac{8a}{27Rb}; & Z_c &= \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375 \end{aligned}$$



- Una tecnica generale nella scienza per confrontare oggetti “simili” è quella di trovare una proprietà “intrinseca” fondamentale, e riferire le varie proprietà a quella, usata come “unità di misura”
- Ogni gas possiede dei parametri critici unici.
- Possiamo sperare che, usando questi parametri come unità di misura, il comportamento dei vari gas reali possa essere unificato.
- van der Waals provò per primo questo approccio.

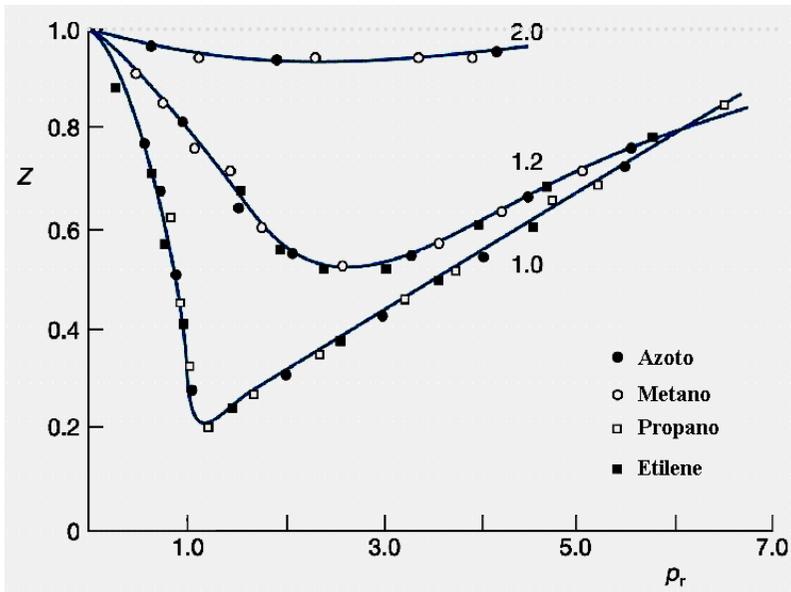


- Introduciamo le cosiddette variabili ridotte

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

- van der Waals osservò che, sperimentalmente, molte sostanze obbediscono alla stessa equazione di stato, se scritta in termini di variabili ridotte.

Principio degli stati corrispondenti



Principio degli stati corrispondenti



Gas reali, allo stesso volume ridotto e alla stessa temperatura ridotta, esercitano la stessa pressione ridotta

$$p_r = f(T_r, V_r)$$

L'equazione di van der Waals, diventa:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

I Parametri a e b sono scomparsi!

Equazione del viriale



Lo scostamento del fattore di compressione dal valore unitario può essere descritto da un'equazione di stato empirica, ovvero da uno sviluppo in serie.

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

dove i coefficienti B, C, \dots sono caratteristici di ogni singolo gas ad ogni temperatura. Esiste la forma equivalente

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$$

La temperatura alla quale B (B') si annulla è detta temperatura di Boyle.